

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-317695

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)12月26日

C 25 D 13/00  
B 05 D 1/36  
7/14

308

A-8722-4K

A-6122-4F

L-8720-4F

※審査請求 未請求 発明の数 1 (全18頁)

⑮ 発明の名称 塗装方法

⑯ 特 願 昭62-150185

⑰ 出 願 昭62(1987)6月18日

⑱ 発 明 者 久 米 政 文 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

⑲ 発 明 者 三 辻 勝 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

⑳ 発 明 者 藤 井 泰 弘 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

㉑ 発 明 者 世 羅 勝 也 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

㉒ 出 願 人 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号

㉓ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外2名

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1 発明の名称

塗装方法

## 2 特許請求の範囲

(i) カチオン電着性樹脂(A)と少なくとも1種の顔料(B)とからなり、顔料(B)はその少なくとも5重量%が吸油量100以上の顔料からなり、且つ顔料(B)の給吸油量が樹脂(A)100gに対して1,000~10,000の範囲内になるように配合されているカチオン電着塗料(I)を用いて被塗物を陰極として第1回目の電着塗装を行なった後、未硬化のままその電着塗面に、

(ii) 表面張力が40~60 dyne/cmであり且つ酸で中和することによって陰極に電着可能な水性溶剤を形成しうるエポキシ系カチオン電着性樹脂(C)、及び表面張力が25~45 dyne/cmである非イオン系被膜形成性樹脂(D)を、樹脂(C):樹脂(D)=60:40~98:2の範囲内の重量比で含有し且つ樹脂(C)の表面張力が樹脂(D)の表面張力より大きく、しかも最小

電着電流密度0.7mA/cm<sup>2</sup>以下およびエマルジョン化度80重量%以上であって、且つ必要に応じて配合する顔料(E)の給吸油量が前記カチオン電着塗料(I)における顔料(B)より小さいエマルジョン型カチオン電着塗料(II)を第2回目電着塗装し、ついで加熱して上記(i)および(ii)の両塗膜を硬化させた後、その電着塗面に、

(iii) ノトリック顔料および(または)着彩顔料を含有する水性塗料(第1上塗塗料)を塗装し、硬化させることなく、その上塗り塗面にさらに、

(iv) 顔料を含まない粉体塗料(第2上塗塗料)を塗装した後、加熱して上記(iii)および(iv)の両塗膜を硬化せしめる

ことを特徴とする塗装方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、特に塗装コストが低く、耐蝕性、鋭角部防食性および塗膜の仕上がり外観などが極めてすぐれており、かつ省資源、公害防止などにも有利な塗装方法に関する。

従来、美的外観が特に重要視される自動車、

二輪車、電気製品などの外板は、平滑性、鮮映性、耐候性などに優れた塗膜を形成する有機溶剤希釈型熱硬化上塗塗料で仕上げ塗装されている。その塗装行程は、通常、防食性付与のためのカチオン電着塗料を1回塗料を塗装した後、耐候性を確保するための中塗り塗料を塗装し、これらの塗膜をそれぞれ加熱硬化した後、さらに、上塗の塗装として、着色顔料および/またはメタリック顔料を配合した有機溶剤型熱硬化性エナメル塗料(以下「ベースコート」と略す)を塗装し、硬化させることなく、有機溶剤型熱硬化性透明クリアー塗料を塗り重ねてから、両面塗膜を同時に加熱硬化せしめる2コート1ベーク方式からなっていることが多い。

ところが、近年、鋭角部防食性や仕上がり外観(例えば平滑性、鮮映性、肉付感など)の大巾向上の要求が強く、さらに耐候性の改良、省資源や公害防止の対策、塗装コストの低減なども望まれている。ここで、「鋭角部防食性」とは、金属製被塗物の切断面などの角部、折り曲げ部、曲面部および突起部などのような鋭角的な形状を有する部分

溶剤を含んでいるので、公害防止や省資源の観点から好ましくなく、該塗装工程ではトータルコストが高いという指摘もある。

そこで本発明者等は、上記した種々の欠陥を解消し鋭角部防食性および仕上がり外観を顕著に向上させ、塗装コストを低減にし、しかも耐候性がすぐれ、省資源および公害防止に有利な塗膜を形成する塗装方法について鋭意研究を行なった。その結果、鋭角部防食性にすぐれた特定のカチオン電着塗料を塗装し(第1層)、次いで、耐候性が良好な複層塗膜を形成しうるこれまた特定組成のカチオン電着塗料を塗装し(第2層目)、さらに、中塗り塗装を行なうことなく、上塗り塗装工程として水性ベースコートおよびクリアー粉体塗料を塗装することによって上記目的を達成することができるとを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、

(i) カチオン電着性樹脂(A)と少なくとも1種の顔料(B)とからなり、顔料(B)はその少なくとも5重量%が吸油量100以上の顔料からなり、

を指称する。

このうち、鋭角部防食性を改良するために電着性塗膜を硬化させてから、鋭角部にエッジコートと称する防錆塗料をローラーや刷毛などで補修塗装することによって対処されているが、塗装作業が極めて煩雑であるために多大の労力と時間を要し、鋭角防食性も十分でない。また、仕上がり外観向上については、上塗り塗料にレオロジーコントロール剤を添加したり、中塗り塗面を研磨するなどして対処されているが、前者では平滑性や鮮映性向上に限度があって抜本的対策といえず、後者については工数増と十分な外観向上が得られないという問題点がある。さらに、公害対策上から開発されたハイソリッド(高固形分含有)塗料においても、有機溶剤希釈におのずから限度があり、これをメタリックベースコートに用いるとシルバー色等の淡色メタリックで十分な白さが得られにくいという欠陥を有している。また、上記従来の塗装工程における中塗り塗料および上塗り塗料(ベースコート、クリアー塗料)には通常多量の有機

~~且つ顔料(B)の~~ 顔料(B)の総吸油量が樹脂(A)100gに対して1,000~10,000の範囲内になるように配合されているカチオン電着塗料(I)を用いて被塗物を陰極として第1回目の電着塗装を行なった後、未硬化のままその電着塗面に、

(ii) 表面張力が40~60 dyne/cmであり且つ雙で中和することによって陰極に電着可能な水性浴を形成しうるエポキシ系カチオン電着性樹脂(C)、及び表面張力が25~45 dyne/cmである非イオン系被膜形成性樹脂(D)を、樹脂(C):樹脂(D)=60:40~98:2

の範囲内の重量比で含有し且つ樹脂(C)の表面張力が樹脂(D)の表面張力より大きく、しかも最小電析電流密度0.7mA/cm<sup>2</sup>以下およびエマルジョン化度80重量%以上であって、且つ必要に応じて配合する顔料(E)の総吸油量が前記カチオン電着塗料(I)における顔料(B)より小さいエマルジョン型カチオン電着塗料(II)を第2回目に電着塗装し、ついで加熱して上記(i)および(ii)の両

電着塗膜を硬化させた後、その電着塗面に、

(iii) ノタリック顔料および(または)着移顔料を含有する水性塗料(第1上塗塗料)を塗装し、硬化させることなく、その上塗り塗面にさらに、

(iv) 顔料を含まないクリアー粉体塗料(第2上塗塗料)を塗装した後、加熱して上記(iii)および(iv)の両塗膜を硬化せしめる

ことを特徴とする塗装方法を提供するものである。

本発明の特徴は、上記工程(i)および工程(ii)のカチオン電着塗料をウェットオンウェット方式で塗り重ね、該面電着塗膜を加熱硬化した後、中塗り塗料を塗装することなく、上記工程(iii)および工程(iv)の上塗り塗料を塗装するところにある。

まず、工程(i)における吸油量100以上の顔料(B)を特定量含有してなるカチオン電着塗料(Ⅰ)は、鋭角部分にも肉厚な塗膜を形成することができるので、鋭角部防食性が特に良好で、鋭角部の耐食性を著しく向上せしめ、しかも塗装作業性もすぐれており、ピンホール、塗装ムラ、肌あれ

において、工程(ii)の電着塗膜で主として被塗物の鋭角部の防食性を向上させ、そして、工程(iii)の複層電着塗膜で防食性がさらに改良されると共に耐候性や耐糸さび性も著しく向上させることができ、その結果、上記(i)および(ii)の工程で得た電着塗膜は、鋭角部防食性、一般防食性および耐候性などが著しくすぐれており、さらに、平滑性、周囲付着性、耐糸さび性なども良好である。従って、通常の中塗り塗装を省略して、工程(i)および(ii)による電着塗面に直接上塗り塗料を塗装しても耐候性などを低下させることはない。

これまで、被塗物の鋭角部の防食性や電着塗膜の耐糸さび性を向上させる方法として電着塗料を2回塗り重ねる方法が提案されている。例えば本出願人の出願に係る特公開60-7716号公報には、1回目の電着塗料として、導電性粉末を含有し且つ体積固有電気抵抗値が $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ の塗膜を形成しうる電着塗料を用いて塗装し、ついで未硬化のままさらに電着塗料を2層目に電着塗装する方法を提案されているが、

などの発生は殆ど認められない。

次に、工程(ii)におけるカチオン電着塗料(Ⅱ)は表面張力が異なる樹脂(C)および樹脂(D)を主成分としており、樹脂(C)、(D)の表面張力の差によって非イオン系被膜形成性樹脂(D)が上層部に浮上し、他方、エポキシ樹脂(C)は被塗面側、すなわち工程(i)の電着塗面側に移行し、その結果上層部を主として耐候性良好な非イオン系被膜形成性樹脂が占め、下層部を主として防食性良好なエポキシ樹脂が占めるような温度勾配を有する複層塗膜を形成することができ、その結果、1回の電着塗装で下層が防食性に優れた層、上層が耐候性に優れた層からなる温度勾配を有する複層電着塗膜を形成することが可能であり、該塗料(Ⅱ)の硬化塗膜厚さを、 $1100 \text{ KJoule/m}^2 \cdot \text{hr}$ の光線を40時間照射した後の60度鏡面反射率の保持率が通常、50%以上であり、好ましくは60%以上でありうる。

したがって、上記(i)および(ii)の工程で形成された複層電着塗膜(はば3層からなっている)に

一層目の電着塗料に導電性粉末が含有しているため該電着塗料の塗装作業性が悪く、その結果、塗膜に塗装ムラが生じたり、はだ荒れが生じたりするので、2回目の電着塗料を塗り重ねても鋭角部以外の防食性及び塗膜の平滑性に劣るという問題点がある。さらに、被塗物の鋭角部の防食性を改良する方法として、1回目の電着塗料を10~100Vの低電圧でしかも0.5~2秒という短時間で電着塗装を行なうことによって鋭角部のみに電着塗膜を形成させ、ついで2回目の電着塗料を塗装する方法も提案されている(特開昭61-195998号公報参照)。しかしながら、この方法は、電着塗料を2回塗り重ねて塗装ムラのない平滑な塗面を形成させることは、通常困難であるため、1回目の電着塗料で被塗物の鋭角部のみに塗膜を形成させ、2回目の電着塗料で鋭角部以外を塗装するものであるが、1回目の電着塗料の乾燥時間が0.5~2秒という短い時間であるため、塗装を正確に制御することは極めて難しく、コンベアで自動車ボデー等の被塗物を電着塗装装置に搬

送して電着塗装する実用ラインでの摘要は殆ど不可能である。また、塗装物は一般に複雑な形状をしているため、1回目の電着塗装ですべてのエッジ部のみに塗膜を形成されることは實際上難しく、鋭角部以外にも塗膜が形成され、そのため2回目の電着塗装を行なった後の塗膜の平滑性に劣るという問題がある。

次に、上記工程(iii)で用いる水性塗料は水を溶媒もしくは分散媒とするメタリックもしくはソリッドカラー上塗り塗料であって、有機溶剤を全くもしくは殆ど含有していないので省資源、公害対策に極めて有効である。さらに、該水性塗料は一般に低固形分濃度であるため、被塗面に塗着時と乾燥(又は硬化)状態との体積収縮率が大きくなり、りん片状メタリック顔料が被塗面に対して平行に配向しやすく、光澤感のすぐれたメタリック塗膜が形成される。また、ソリッドカラー仕上がりにおいても、塗料時に発生した凹凸は平滑化されやすく、鮮映性もすぐれている。

さらに、該水性塗料の塗面に塗装する上記(iv)

において使用されているアミン付加エポキシ樹脂のようなポリアミン樹脂の水溶化もしくは水分散化物であって、例えば(1)ポリエポキシドと第1級モノ及びポリアミン、第2級ポリアミン又は第1級、第2級混合ポリアミンとの付加物(例えば米国特許第3,984,299号明細書参照);(2)ポリエポキシドとケチミン化された第1級アミノ基を有する第2級モノ及びポリアミンとの付加物(例えば米国特許第4,017,438号明細書参照);(3)ポリエポキシドとケチミン化された1級アミノ基を有するヒドロキシ化合物とのエーテル化により得られる反応物(例えば特開昭59-43013号公報参照)などが用いられる。これらのポリアミン樹脂はアルコール類でブロックしたポリイソシアネート化合物を硬化剤として用いて硬化させることができ、これらの硬化剤も樹脂(A)に含まれる。

また、ブロックイソシアネート化合物を使用しないで硬化させることが可能なアミン付加エポキシ樹脂も使用することができ、例えば(4)ポリエ

の粉体塗料は、有機溶剤を全く含んでいないので上記水性塗料と同様に省資源、公害防止などに有効であり、しかも60μ以上の厚膜に塗装することが容易であるため肉付盛、平滑性および鮮映性などの仕上がり外観にすぐれた塗面が得られる。

次に、本発明の塗装方法についてさらに具体的に説明する。

#### 工程(i):

カチオン電着塗料(i)を用いて被塗物を陰極として第1回目のカチオン電着塗装を行なう工程であり、鋭角部の防食性向上を主たる目的としている。

カチオン電着塗料(i)は、樹脂(A)と少なくとも1種の顔料(B)からなり、その顔料(B)はその少なくとも5重量%が吸油量100以上の顔料とを主成分としてなり、且つ顔料(B)の総吸油量が樹脂(A)100gに対して1,000~10,000の範囲内になるように配合されているカチオン電着塗料である。

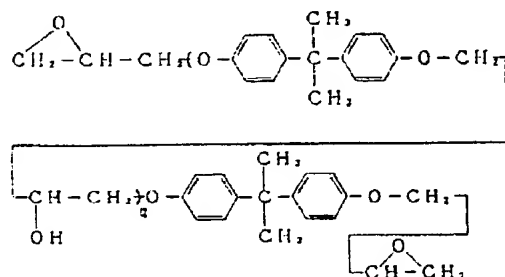
該樹脂(A)は、従来からカチオン電着塗料分野

ポキシドにβ-ヒドロキシアルキルカルバマート基を導入した樹脂(例えば特開昭59-155470号公報参照);(5)エステル交換反応によって硬化しうるタイプの樹脂(例えば特開昭55-80436号公報参照)などを用いることもできる。

樹脂(A)の製造に使用される前記したポリエポキシドとしては、例えば、ポリフェノールをアルカリの存在下にエピクロルヒドリンと反応させることにより製造することができるポリフェノールのポリグリシジルエーテルが含まれ、かかるポリエポキシドの代表例には、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2,2-プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-メタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等のポリフェノールのグリシジルエーテル及びその混合物が挙げられる。

上記したポリエポキシドの中で、価格と防食性の点から特に好適なものは、数平均分子量が少な

くとも約380、好適には約800~2,000の範囲内、及びエポキシ当量が190~2,000、好適には400~1,000の範囲内のポリフェノールのポリグリシジルエーテルであり、殊に下記一般式



(q:0~4)

で示されるポリエポキシドである。

上記ポリアミン樹脂(1)~(5)の水分散化もしくは水溶化は、該樹脂を苛性、酢酸、乳酸などの水溶性有機酸で中和することによって行なわれる。

さらに、樹脂(A)には、硬化剤との併用によって硬化するタイプのエポキシ系カチオン電着性樹脂を用いる場合にはその硬化剤も含まれ、硬化剤

この顔料は導電性を有しているため電着塗膜作業性を幾分低下させることがあるので、好適には二酸化珪素系顔料と併用することが好ましい。この場合の二酸化珪素系顔料とカーボン系顔料の併用割合は、重量比で9/1~6/4、好ましくは8/2~7/3の範囲内とすることができる。

前記した吸油量100以上の二酸化珪素系顔料の市販品としては、例えば日本エアロジル社の商品名「エロジル200」(吸油量143~183)、富士アグイソン社の商品名「サイロイド161」(吸油量128~135)、「サイロイド244」(吸油量270~330)、「サイロイド308」(吸油量170~220)、「サイロイド404」(吸油量170~230)、「サイロイド978」(吸油量180~230)などを挙げることができ、またカーボン系顔料として通常黒色顔料として用いられているファークネス型もしくはチャンネル型カーボンブラック(吸油量は通常100~130)が用いられ、例えば米国コロムビアカーボン社の商品名「カーボンBAG」などを挙げることができ、

として、ポリイソシアネート化合物、例えばイソホロンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートなどのブロック化物をあげることもできる。

次に、第1回目の電着塗装に用いるカチオン電着塗料(I)においては、顔料(B)として、吸油量100以上、好ましくは150以上の顔料を、顔料(B)の少なくとも5重量%、好ましくは10重量%~95重量%、さらに好ましくは20重量%~90重量%含有するものが用いられる。顔料(B)の配合量は、顔料(B)の総吸油量が樹脂(A)100gに対して1,000~10,000、好ましくは1,500~9,000、さらに好ましくは3,000~7,000の範囲内になるような量である。

吸油量100以上の顔料としては、例えば無水二酸化珪素、含水無定形二酸化珪素などの二酸化珪素系顔料およびカーボン系顔料を挙げることができ、好適には二酸化珪素系顔料である。カチオン電着塗料(I)において吸油量100以上の顔料としては前記カーボン系顔料を単独で使用すると、

カチオン電着塗料(I)に配合される顔料としては、吸油量100以上の前記顔料以外に、電着塗料において通常用いられている顔料、例えば、ベンガラ、チタン白などの無機着色顔料;タルク、クレー、炭酸カルシウムなどの体質顔料を、顔料(B)の樹脂(A)100gに対する総吸油量が1,000~10,000の範囲内となるかぎりにおいて併用することができる。

本発明における顔料の総吸油量は、JIS K 5101-78(顔料試験方法)を用いて次の方法によって測定される。

まず、各々の顔料の吸油量は、次のようにして求められる。

規定量の試料を破酸紙に10mgまで正確にはかりとり、これをすりガラス板の上に移す。あらかじめ、試料について予想される吸油量から必要な煮あまに油の量を計量し、その約90%をマイクロビュレットから銅べらの先端にとり、ただちにこのへらですりガラス板の上の試料と煮あまに油とを約5分間かけて十分に練り合わせる。

つぎに煮あまに油を1~2滴へらに滴下し、均一に練り合わせる。煮あまに油を1~2滴加えて練り合わせる操作をくり返し、試料の全体が初めて堅い均一なパテ状の一つにまとまった固まりになったときを終点とし、それまでに要した煮あまに油の量を0.01mlまで読みとる。

次いで、吸油量は次式により算出される。

$$A = \frac{L}{S} \times 100$$

ここに A:吸油量

S:試料の質量(g)

L:煮あまに油の使用量(g)

また、総吸油量は樹脂100gに対し配合した各々の顔料の配合量(g)に前記式で求められるそれぞれの顔料の吸油量の値をかけ合せた値の総和で算出されるのである。

カチオン電着塗料(I)に用いる顔料(II)のうち、吸油量100以上の顔料の配合量が顔料(II)の5重量%未満である場合には、第2層目のカチオン電着塗料(II)が析出し難くなる傾向がみられる。

て形成した両塗膜を硬化させる工程であって、工程(i)の電着塗膜の防食性をさらに向上させ、かつ、耐候性などを改良するところに主たる目的がある。

カチオン電着塗料(II)は、表面張力が40~60 dyne/cmであり且つ酸で中和することによって陰極に電着可能な水性浴を形成しうるエポキシ系カチオン電着性樹脂(C)、及び

表面張力が25~45 dyne/cmである非イオン系被膜形成性樹脂(D)を、樹脂(C):樹脂(D)=60:40~98:2

の範囲内の重量比で含有し且つ樹脂(C)の表面張力が樹脂(D)の表面張力より大きく、しかも最小電析電流密度0.7mA/cm<sup>2</sup>以下およびエマルション化度80重量%以上であって、且つ必要に応じて配合する顔料(E)の総吸油量が前記カチオン電着塗料(I)における顔料(B)より小さいエマルション型カチオン電着塗料である。

カチオン電着塗料(II)における樹脂(C)は、表面張力が40~60 dyne/cm、好適には45~5

また、カチオン型電着塗料(I)中の顔料(II)の総吸油量が1.000未満であると、本発明の目的とする鋭角部のカバリングが充分でなく、性力10.000を越えると顔料凝集が起こりやすくなり、その結果フィルター目詰りや顔料凝集物による塗面異常(ブツ、肌あれなど)の問題がでる。

本発明において、第1層目の電着塗膜が行われた後、必ずしも水洗する必要がないが通常電着塗膜は水洗(シャワー水洗又は浸漬による水洗)するのが好ましい。水洗水としては脱イオン水、ウルトラフィルトレーションろ液、逆浸透による純水等を用いることができる。この水洗により鋭角部の耐食性がより向上し、ピンホール欠陥が実質上ない電着塗膜が形成される。

#### 工程(ii):

上記工程(i)のカチオン電着塗料(I)によるカチオン電着塗膜塗膜の未硬化塗面に、カチオン電着塗料(II)を第2層目としてカチオン電着塗膜し、ついで加熱して上記(i)および(ii)の工程によ

5 dyne/cmの範囲内にいることが必要であって、具体的には、例えば前記カチオン電着塗料(I)で説明した樹脂(A)のうち、上記範囲の表面張力を有するものが好適に使用できる。該樹脂(C)の表面張力が40 dyne/cmより低いと、後記の非イオン系被膜形成性樹脂(D)との相溶性が良好になりすぎて所望の温度勾配を有する複層膜を形成できなくなり、しかも該電着塗膜が耐候性、防食性ともに劣るものになる。他方、表面張力が60 dyne/cmを越えると、温度勾配が極端に進み、樹脂(C)と樹脂(D)とが完全に2層に分層するようになり、前記樹脂(C)と樹脂(D)の層間付着性が劣る結果となりやすい。

本明細書において、エポキシ系カチオン樹脂(C)及び後記する非イオン系被膜形成性樹脂(D)についていう「表面張力」は次のようにして測定したものである:

樹脂(C)または樹脂(D)を溶剤で希釈し、脱脂した平滑なポリキ板上にバーコーターにより乾燥塗膜で10マになるように塗布する。塗膜を空

温で1日風乾し、さらに50℃/0.1気圧で1時間乾燥した後、室温で10分後に次の測定を行なう。

脱イオン水を滴下して、上記乾燥樹脂との接触角(θ)を測定する。

ついで、SellとNeumannの実験式

$$\cos \theta = \frac{(0.015\gamma_s - 2)\sqrt{\gamma_s \gamma_L} + \gamma_L}{\gamma_L(0.015\sqrt{\gamma_s \gamma_L} - 1)}$$

式中、 $\gamma_L$  : 水の表面張力(72.8 dyne/cm)、

$\gamma_s$  : 樹脂(C)または樹脂(D)の表面張力(dyne/cm)

により樹脂(C)または樹脂(D)の表面張力を求める。

次に、カチオン電着塗料(II)で使用される非イオン系被膜形成性樹脂(D)は、本発明の目的から特に耐候性の優れた樹脂であれば熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂のいずれでもよく、裁中アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエステル変性樹脂及びシリコン変性樹脂が好適に使用される。

リジル(メタ)アクリレート;(メタ)アクリル酸などのアクリル系単量体、並びにスチレン及びその誘導体(例えばローメチルスチレン)、(メタ)アクリロニトリル、ブタジエンなどその他の不飽和単量体を物性に応じて1種または2種以上適宜選択し、常法に従って(共)重合することによって得られるものが挙げられる。

該アクリル系樹脂は数平均分子量が約3,000~約100,000、好ましくは約4,000~約50,000の範囲内のものが適している。また、該アクリル系樹脂は官能基として水酸基を含有せしめた場合には、樹脂(C)の架橋剤であるポリイソシアネート化合物と反応して架橋硬化せしめることができる。

樹脂(D)として用いられる非イオン系ポリエステル樹脂には、例えば、フタル酸およびその酸無水物、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸およびその酸無水物、ピロメリット酸およびその酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸およびその酸無水物、コハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、

この樹脂(D)は非イオン系であること、すなわち酸などの中和によってカチオン性基を生じるような官能基を有さないことが重要であり且つ不可欠である。すなわち、樹脂(D)がイオン性であると、その表面張力が大きくなるため、理想的な濃度勾配を有する複層塗膜を得るためには樹脂(D)の骨格部(非イオン性部)を表面張力の小さいものに設計しなければならず、その結果として形成される複層塗膜は層間付着性および耐食性に劣ったものとなりやすい。

以下、樹脂(D)として好適なものについてさらに具体的に説明する。

非イオン系アクリル系樹脂としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸のアルキルエステル;ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル;グ

セバシン酸、ラウリン酸などの多塩基酸成分と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリシクロデカンジメタノールなどのポリオール成分とを常法に従い縮合重合させることにより製造することができるものが包含される。その際末端封鎖剤として、例えば安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸などを使用して分子量を調節してもよい。

また、樹脂(D)として、前記したアクリル系樹脂とポリエステル樹脂をブレンドしたものの使用できるし、さらにポリエステル変性(グラフト)アクリル樹脂、アクリル変性(グラフト)ポリエステル樹脂も前記原材料を組合せることにより合成できそれらもまた樹脂(D)として使用できる(これらを本明細書では「ポリエステル変性樹脂」と総称する)。

さらにまた、樹脂(D)として用いられる非イオン系シリコン変性樹脂には、基体樹脂、例えば前

記したアクリル系樹脂またはポリエステル樹脂、或いはアルキド樹脂等をシリコン樹脂で変性したものが含まれ、シリコン樹脂の使用量は樹脂全体の50重量%以下、好ましくは3~45重量%の範囲内である。シリコン樹脂の含有量が50重量%を超えると、上塗り塗膜との層間付着性が低下する。また樹脂(C)と樹脂(D)が完全に2層に分離し層間の付着性も悪くなる傾向がある。

基体樹脂を変性するために用いるシリコン樹脂は、通常、数平均分子量が好ましくは約500~約2,000の範囲内にある、分子中に水酸基、アルコキシ基のような反応性基を2個以上有するオルガノポリシロキサン樹脂であり、例えばZ-6018(Dow Corning社製品、分子量1600)、Z-6188(Dow Corning社製品、分子量650)をはじめ、Sylkyd 50、DC-3037(Dow Corning社製品)、KR-216、KR-218、KSP-1[信越シリコン(株)製品]、TSR-160、TSR-165[東京芝浦電気(株)製品]、SH5050、SH6018、

範囲にあって且つ樹脂(C)の表面張力が樹脂(D)の表面張力より大きければ、濃度勾配のある複層膜を形成することができるが、好適には樹脂(C)と樹脂(D)の表面張力の差が5 dyne/cm以上、より好ましくは10~20 dyne/cmの範囲内になるように両成分を選択して組合わせることが、複層膜の形成が容易で且つ迅速であり実用的である。

また、複層膜の形成をさらに容易にするには、樹脂(C)と樹脂(D)間の相溶性が不相溶もしくは難相溶の関係にある組合せからなるものを選択すればよい。樹脂(C)と樹脂(D)間の相溶性が「不相溶」もしくは「難相溶」とは次のことを意味する。すなわち、樹脂(C)及び樹脂(D)を等重量部の割合で混合した後有機溶剤などに溶解せしめ、テフロン板に約70ミクロンの膜厚になるように均一にエアースプレーし、ついで160~220℃の間の一定の温度で且つ15~60分の間の一定の時間で焼付け、放冷し、得られる単層皮膜について光線透過率を測定したとき、紫外線の光線(波長約300ミリミクロン)ならびに可視部の光線(波

SH6188[東レシリコン(株)製品]等を用いることができる。

シリコン変性樹脂は、上記したシリコン樹脂と水酸基および/又はカルボキシル基を有する基体樹脂、例えばアクリル系樹脂、ポリエステル樹脂等を上記した使用割合で、それ自体公知の方法で共組合せることによって製造することができる。

非イオン系被膜形成性樹脂(D)は、表面張力が25~45 dyne/cm、好適には28~40 dyne/cmの範囲内にあることが必要である。表面張力が25 dyne/cmより小さいと、形成される塗膜と上塗り塗膜との層間付着性が低下し、また樹脂(C)と樹脂(D)が完全に2層に分離し層間付着性も悪くなる。他方、表面張力が45 dyne/cmを超えると、樹脂(C)との相溶性が良好になりすぎ所望の濃度勾配を有する複層膜が形成され難くなり、しかも塗膜の耐候性、防食性がともに劣る結果となる。

カチオン電着塗料(II)において、前記した樹脂(C)及び樹脂(D)の表面張力がそれぞれ前記特定

長約500ミリミクロン)についての透過率がそれぞれ0~約70%の値を示すことを意味する。

カチオン電着塗料(II)は、以上述べた樹脂(C)及び樹脂(D)をそれ自体既知の方法で水中に分散及び/又は溶解させることにより調製することができる。例えば、①樹脂(C)及び樹脂(D)を水混和性有機溶剤中に溶解させた状態で水及び酸(例えば酢酸、ギ酸、乳酸、リン酸、硫酸などの水溶性有機酸又は無機酸)と混合し中和して水性溶を形成するか、②樹脂(C)を水性媒体中に分散させ、酸で中和して水性溶を形成し、その水性溶中に樹脂(D)の水混和性有機溶剤溶液をホモジナイザー等を用いて強制分散せしめる等の方法で調製することができる。前記①及び②のいずれの方法によって得られる組成物においても、樹脂(D)の粒子は樹脂(C)の中和物によって水中に圈めて安定に分散され、長期間にわたって優れた貯蔵安定性を示す。

カチオン電着塗料(II)の調製にあたって、樹脂(C)及び樹脂(D)はそれぞれ単独又は2種以上組



合せて使用することができる。樹脂(C)と樹脂(D)の使用割合は、

(C):(D)=60:40~98:2、好ましくは

70:30~95:5

の範囲内にすることが必要である。

前記した範囲外の配合割合では効果的な温度勾配を有する複層膜が得られず、耐熱性又は防食性が劣る結果となる。

カチオン電着塗料(II)には、前記した樹脂(C)及び(D)成分の他に、適宜必要に応じて、通常塗料分野で用いられている着色顔料、防食顔料、体質顔料、添加剤などを添加することもできる。

カチオン電着塗料(II)は、樹脂(C)と樹脂(D)とを主成分としてなり、最小電析電流密度が $0.7 \text{ mA/cm}^2$ 以下、好ましくは $0.5 \text{ mA/cm}^2$ 以下、さらに好ましくは $0.3 \text{ mA/cm}^2$ 以下で且つエマルジョン化度が80重量%以上、好ましくは85重量%、さらに好ましくは90重量%以上であり、さらに、必要に応じて配合できる顔料の経吸油量が第1面目の電着塗装に用いるカチオン電着塗料

の上澄2ccをビペットで取り120℃で1時間乾燥して不揮発分 $N_1(\%)$ を測定する。

ついで、セルを逆さまにして上澄を流し去り、更に10分間逆さまにして上澄層を除去する。残った沈降層をガラス棒で均一化した後、1.5~2.0g精秤し、120℃で1時間乾燥して不揮発分 $N_2(\%)$ を測定する。

次にクリヤーエマルジョン約2ccを精秤し120℃で1時間乾燥して不揮発分 $N_3(\%)$ を測定する。エマルジョン化度は次式によって求められる値である。

$$\text{エマルジョン化度(重量\%)} = \frac{N_2(N_3 - N_1)}{N_3(N_2 - N_1)} \times 100$$

本発明においてカチオン型電着塗料(II)の最小電析電流密度が $0.7 \text{ mA/cm}^2$ を超えると、塗面平滑性を付与する膜厚の確保が困難になる。

また、エマルジョン化度が80重量%未満であると、第2層目の電着塗膜が1層目の電着塗膜との混じり合いが起こり鋭角部防食性、塗面平滑性の両方とも低下する傾向がある。

(I)のそれより小さく、さらに好ましくは1,000未満であることが望ましい。

前記した最小電析電流密度は下記の方法により測定される値である。

表面積 $1 \text{ cm}^2$ の表面を絶縁した白金板をそれぞれ被塗物と対極として用い、両者の表面が対面するように15cmの距離をおいて電着塗料浴中に配置する。28℃、無攪拌で定電流を流して時間と電圧を記録し、電流密度を $0.05 \text{ mA/cm}^2$ 毎に変えて、塗料が電気析出することによる抵抗増大に伴う電圧の急上昇が3分または3分を超える近傍で生じるときの電流密度を最小電析電流密度とする。

また、前記したカチオン電着塗料(II)のエマルジョン化度とは、電着塗料中で真に粒子として懸濁している粒子の割合(重量%)を表す指標であり、次の手順によって求められる。

まず、15~20重量%のクリヤーエマルジョン約35ccをセルにとり密封し、28,000R.P.M.で60分速心分離を行なう。分離した試料

#### 電着塗装法:

本発明において、カチオン型電着塗料(I)及び(II)を用いて被塗物に電着塗装を行なう方法及び装置としては、従来から陰極電着塗装において使用されているそれ自体既知の方法及び装置を使用することができる。その際、被塗物をカソードとし、アノードとしてはステンレス又は炭素板を用いるのが望ましい。用いる電着塗装条件は、特に制限されるものではないが、一般的には、槽温:20~30℃、電圧:100~400V(好ましくは200~300V)、電流密度: $0.01 \sim 3 \text{ A/dm}^2$ 、通電時間:30秒~10分、膜面積比(A/C):6/1~1/6、極間距離:10~100cm、攪拌状態で電着することが望ましい。

前記の電着塗装方法を用いて形成される工程(i)の電着塗膜の膜厚(乾燥状態)は5~30 $\mu\text{m}$ 、好ましくは10~25 $\mu\text{m}$ の範囲内であり、またその上に形成される工程(ii)の電着塗膜の膜厚(乾燥状態)は5~70 $\mu\text{m}$ 、好ましくは10~50 $\mu\text{m}$ の範囲であるのが好都合である。

本発明において、工程(ii)の電着塗装は工程(i)の電着塗膜が未硬化の状態で行なわれることが、複合塗膜を形成する上で、また付着性の面から好適であり、必要条件であるが、工程(i)の電着塗膜を例えば120℃で約10分間加熱したり、又はホットエアーで水分を除去する程度の加熱を行なっても良く、従つて本発明における前記「未硬化状態」なる語には半硬化状態も包含されることを理解すべきである。

被塗物上に形成された工程(i)、(ii)によるカチオン電着塗膜は、洗浄後約150～約180℃で焼付けて硬化される。全体の電着塗膜厚は、前記した第1回目電着塗膜厚と第2回目電着塗膜厚の合計膜厚であることができるが、経済性等の面からその全体の電着塗膜厚は一般に15～80μmの範囲内であるのが望ましい。

工程(i)および(ii)によって形成される複層の電着塗膜において、工程(ii)で塗装した電着塗膜が工程(i)の電着塗膜の表面上に析出し、工程(i)の電着層と工程(ii)の電着層とが複層の状態

水性塗料を塗装する工程である。

本発明において該水性塗料は上塗り塗料に属し、基体樹脂、硬化剤、マトリックス顔料及び／又は着色顔料および水を主要成分とするものであって、必要に応じて有機溶剤などを配合してなる熱硬化性塗料である。

基体樹脂は、該水性塗料による塗膜形成用主成分であり、耐候性が良好で、水に溶解もしくは分散しうる塗料用樹脂が好適であり、例えば、水性塗料のベヒクルとして通常用いられるタイプのアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、などを、水溶性化もしくは水分散化したものがあげられる。これらの水溶性化もしくは水分散化しうる樹脂は、原則的には、水溶性化もしくは水分散化するのに十分な量の親水性基、例えばカルボキシル基( $-COOH$ )、水酸基( $-OH$ )、メチロール基( $-CH_2OH$ )、アミノ基( $-NH_2$ )、スルホン基( $-SO_3H$ )、ポリオキシエチレン結合( $-C(H_2)CH_2O-$ )などを導入、含有するものであるが、最も一般的なのはカルボキ

シド基が形成される。すなわち高吸油量の顔料を配合した工程(i)の電着塗膜で親肉部のカバリングを達成し、工程(ii)の電着塗膜で耐候性塗膜平滑性、防食性及び塗膜の均一塗着性を分担する。この結果複層の電着塗膜は親肉部および平坦部の耐食性に優れ、しかも耐候性および塗膜状態も良好でピンホール欠陥のない優れた塗膜となる。

特に、カチオン電着塗料(II)による硬化塗膜の構成についてみると、該塗膜を金属基体方向(厚さ方向)に向かって最上層、中間層及び最下層の3層に分割し、この分割層における樹脂(D)の分配率(含有重量%)を求めると、一般に最上層では樹脂(D)の分配率が50%以上、好ましくは70～95%であり、最下層においては樹脂(D)の分配率は10%以下、好ましくは5%以下であり、該塗膜自体で防食性および耐候性のすぐれた複層塗膜を形成し、平滑性、付着性、耐映性も良好である。

#### 工程(iii):

加熱硬化したカチオン電着塗料(II)の塗膜面に

シル基を含有することであり、これは、中和してアルカリ塩を作ることにより水溶性化することができる。水溶性化し得るカルボキシル基の量は、樹脂の骨格や他の親水性基の含有量、中和剤の種類、中和当量によって変わってくるが少なくとも酸価は30以上を必要とする。かかる水溶性樹脂は一般に、アルカリ性物質例えば水酸化ナトリウム、各種アミンなどで中和することによって完全に水溶性化することができる。

上記アクリル樹脂としては、例えばα,β-エチレン性不飽和カルボン酸、ヒドロキシル基、アミド基、メチロール基などの官能基を有する(メタ)アクリル酸エステル、及びその他の(メタ)アクリル酸エステル、スチレンなどを共重合して得られる酸価30～100及び水酸価価約20～200のものを選べる。

ポリエステル樹脂としては多塩基酸、多価アルコール、変性油を常法により縮合反応させて得られるものである。また、エポキシ樹脂としては、

例えばエポキシ基と不飽和脂肪酸との反応によってエポキシエステルを合成し、この不飽和基に $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸を付加する方法や、エポキシエステルの水酸基と、フタル酸やトリメリット酸のような多塩基酸とをエステル化する方法などによって得られるエポキシエステル樹脂が挙げられる。

ウレタン樹脂としては、上記アクリル樹脂、ポリエステル樹脂またはエポキシ樹脂にジイソシアネート化合物を反応させて高分子量化したものが挙げられ、これは主として水分散性樹脂として用いられる。

また、上記樹脂の水分散化は、上記モノマー成分を界面活性剤や水溶性樹脂の存在下で乳化重合することによって重合せしめることに達成される。さらに上記樹脂を例えば乳化剤などの存在下で水中に分散することによっても得られる。この水分散化において、基体樹脂中には前記親水性基を全く含んでいなくてもよく、或いは上記水溶性樹脂よりも少なく含有することができる。

このうち、アクリル樹脂の水分散液としては、

クリル酸エステル；N-プロポキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート、スチレン、酢酸ビニル等の重合性不飽和単量体が挙げられる。

また、上記重合性不飽和単量体には、必要に応じて、多官能性単量体例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、トリアクリル酸トリメチロールプロパン等も少量併用することができる。

該分散液は、多段重合法によって得られるものが好ましい。即ち、最初に $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和酸を全く含まないか或いは少量含んだ単量体を重合し、次いで $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和酸を多量に含んだ単量体を共重合することによって得られる多段重合エマルジョンは、中和剤を用いて中和することによって増粘するので塗膜作業性の面から好ましいものである。使用する中和剤は、

従来から既知の例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のノニオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤、酸価20~150程度、数平均分子量5000~30000程度のアクリル樹脂等の水溶性樹脂等の分散安定剤の存在下で、アクリル系単量体及び必要に応じて他の共重合性単量体を混合することによって調製される平均粒子径0.05~1.0 $\mu$ m程度の範囲にある水分散体が好ましい。

重合に供される前記単量体としては、例えば(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸又はフマル酸の半エステル化合物等の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシ基含有(メタ)ア

ンモニア又は水溶性アミノ化合物例えば、モノエタノールアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエタノールアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、メチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、モルホリン等が用いられるが、特に第3級アミンであるトリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン等が好ましい。また、高酸価アクリル樹脂や増粘剤を添加することによって増粘させたものも本発明の目的に対して有用である。

該水分散液中のアクリル樹脂は、その機械安定性、貯蔵安定性等の性態面からは分散粒子を架橋した方が有利である。また、この水分散液には、必要に応じて、従来から公知の方法により製造されるポリエステル系、ポリウレタン系の水分散性樹脂を併用することが可能である。

硬化剤は、上記基体樹脂を加熱により三次元的に架橋硬化させるためのものであり、具体的には、メラミン、ベンゾグアナミン、尿素などとホルムアルデヒドとの縮合もしくは共縮合または、さらに低級1価アルコールでエーテル化するなどによって得られるアミノ樹脂が好適に用いられる。

一方、該水性塗料に配合しうるメタリック顔料としては、例えばアルミニウムフレーク、銅ブロンズフレーク等を得ることができ、また、着色顔料としては、例えば二酸化チタン、酸化鉄、酸化クロム、クロム酸鉛、カーボンブラック等の如き無機顔料；フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、カルバゾールバイオレット、アントラピリミジン、イエロー、フラバンスロン イエロー、イソインドリン イエロー、インダスロン ブルー、キナクリドン バイオレット等の如き有機顔料を得ることができる。成分(ii)の水性塗料には、更に例えばタルク、カオリン等の体質顔料も配合することができる。

水性塗料における上記各成分の比率は、目的に化膜厚になるようにスプレー塗装等により塗装することができる。

#### 工程(iv):

上記工程(iii)の水性塗料の塗装による未硬化塗膜面に粉体塗料を塗装する工程である。

該粉体塗料は、熱硬化性のそれ自体既知の粉体塗料であることができ、原則として、上記水性塗料のメタリック塗膜もしくは着色塗膜を透視するような透明塗膜を形成しうる粉体塗料であって、着色顔料やメタリック顔料を含んでおらず、基体樹脂と硬化剤とを主成分とするものである。

基体樹脂は該粉体塗料の塗膜形成のための主要成分であって、例えば、水酸基、カルボキシル基、グリシジル基などから選ばれる1種またはそれ以上の架橋性官能基を有するアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素樹脂、フレンジ樹脂、およびこれらの変性体(例えば、グラフト重合体)などがあげられるが、これらは単なる例示であり、これらだけに限定されるものではない。該基体樹脂はガラス転移温度が一般に50℃以上、特に60℃

より任意に選択できるが、例えば、基体樹脂と硬化剤とは、該両成分の合計重量にもとずいて、前者が60～90重量%、特に70～85重量%、後者が40～10重量%、特に30～15重量%の範囲内が好ましく、さらに顔料は、所望のメタリック感や色彩等に応じて適宜の量配合すれば良く、該両成分を合計した樹脂固形分100重量部に対して通常1～250重量部程度配合するのが適当である。

水性塗料は、上記基体樹脂、硬化剤および顔料を通常の方法に従って、脱イオン水及び必要に応じて有機溶媒、増粘剤、消泡剤等の添加剤を加えて、固形分10～40重量%程度、粘度800～5000 cps/6 rpm(B型粘度計)程度に調整して得られる。

工程(iii)の上記水性塗料は、2コート1ベーク方式で塗装する場合のベースコートとして極めて好適に使用できる。しかして、前記工程(i)、(ii)によるカチオン電着加熱硬化塗膜面に、工程(iii)の水性塗料は例えば10～50μ程度の硬

120℃であることが好ましく、また、組成および分子量などは目的に応じて任意に選択でき、特に限定されない。

硬化剤は、上記基体樹脂を加熱により三次元的に架橋硬化させるための成分であり、例えば、アルコキシメチロールメラミン、プロックポリイソシアネート化合物、エポキシ化合物、イソシアヌレート化合物および脂肪族二塩基酸などが使用できる。

基体樹脂と硬化剤との比率は、基体樹脂中の上記官能基と硬化剤中の官能基とのモル比がほぼ等モルになることが最も好ましい。

粉体塗料には、さらに流動調整剤、紫外線吸収剤、光安定剤などの塗料添加物を必要に応じて配合して与えしつかえない。

粉体塗料は、通常、上記各成分を溶液混練し、冷却後、粉碎することによって得られ、これらの工程および純度などは通常のとおりでよい。

また、工程(iv)の上記粉体塗料は、前記工程(iii)の水性塗料を塗装し、加熱硬化させること

硬化剤は、上記基体樹脂を加熱により三次元的に架橋硬化させるためのものであり、具体的には、メラミン、ベンゾグアナミン、尿素などとホルムアルデヒドとの縮合もしくは共縮合または、さらに低級1価アルコールでエーテル化するなどによって得られるアミノ樹脂が好適に用いられる。

一方、該水性塗料に配合しうるメタリック顔料としては、例えばアルミニウムフレーク、銅ブロンズフレーク等を挙げることができ、また、着色顔料としては、例えば二酸化チタン、酸化鉄、酸化クロム、クロム酸鉛、カーボンブラック等の如き無機顔料；フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、カルバゾールバイオレット、アントラピリミジン、イエロー、フラバンスロン イエロー、イソインドリン イエロー、インダスロン ブルー、キナクリドン バイオレット等の如き有機顔料を挙げることができる。成分(ii)の水性塗料には、更に例えばタルク、カオリン等の体質顔料も配合することができる。

水性塗料における上記各成分の比率は、目的に化膜厚になるようにスプレー塗装等により塗装することができる。

#### 工程(iv):

上記工程(iii)の水性塗料の塗装による未硬化塗膜面に粉体塗料を塗装する工程である。

該粉体塗料は、熱硬化性のそれ自体既知の粉体塗料であることができ、原則として、上記水性塗料のメタリック塗膜もしくは着色塗膜を透視できるように透明塗膜を形成しうる粉体塗料であって、着色顔料やメタリック顔料を含んでおらず、基体樹脂と硬化剤とを主成分とするものである。

基体樹脂は該粉体塗料の塗膜形成のための主要成分であって、例えば、水酸基、カルボキシル基、グリシジル基などから選ばれる1種またはそれ以上の架橋性官能基を有するアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素樹脂、ウレタン樹脂、およびこれらの変性体(例えば、グラフト重合体)などがあげられるが、これらは単なる例示であり、これらのみに限定されるものではない。該基体樹脂はガラス転移温度が一般に50℃以上、特に60℃

以上に任意に選択できるが、例えば、基体樹脂と硬化剤とは、該両成分の合計重量にもとずいて、前者が60～90重量%、特に70～85重量%、後者が40～10重量%、特に30～15重量%の範囲内が好ましく、さらに顔料は、所望のメタリック感や色彩等に応じて適宜の量配合すれば良く、該両成分を合計した樹脂固形分100重量部に対して通常1～250重量部程度配合するのが適当である。

水性塗料は、上記基体樹脂、硬化剤および顔料を通常の方法に従って、親イオン水及び必要に応じて有機溶媒、増粘剤、消泡剤等の添加剤を加えて、固形分10～40重量%程度、粘度800～5000 cps/6 rpm(8型粘度計)程度に調整して得られる。

工程(iii)の上記水性塗料は、2コート1ベーク方式で塗装する場合のベースコートとして極めて好適に使用できる。しかして、前記工程(i)、(ii)によるカチオン電着加熱硬化塗膜面に、工程(iii)の水性塗料は例えば10～50μ程度の硬

120℃であることが好ましく、また、組成および分子量などは目的に応じて任意に選択でき、特に限定されない。

硬化剤は、上記基体樹脂を加熱により三次元的に架橋硬化させるための成分であり、例えば、アルコキシメチロールメラミン、プロックポリイソシアネート化合物、エポキシ化合物、イソシアヌレート化合物および脂肪族二塩基酸などが使用できる。

基体樹脂と硬化剤との比率は、基体樹脂中の上記官能基と硬化剤中の官能基とのモル比がほぼ等モルになることが最も好ましい。

粉体塗料には、さらに流動調整剤、紫外線吸収剤、光安定剤などの塗料添加物を必要に応じて配合してもさしつかえない。

粉体塗料は、通常、上記各成分を溶解混練し、冷却後、粉砕することによって得られ、これらの工程および粒徑などは通常のとおりでよい。

また、工程(iv)の上記粉体塗料は、前記工程(iii)の水性塗料を塗装し、加熱硬化させること

なく、該塗膜中に含まれている水分の殆どもしくはすべてを除去するために常温もしくは100℃以下で風乾したのち、該工程(iii)の水性塗料による未硬化の塗膜面に塗装される。塗装方法は特に制限されず、帯電噴霧塗装、流動浸漬法など任意の粉体塗装方法を用いることができる。

工程(iv)の粉体塗料の塗膜厚は特に制限されるものではないが、一般には、例えば40～200μmの範囲が適しており、なかでも、仕上がり塗膜の平滑性、鮮映性、光沢、肉付感などを良好にするためには、60～120μmの肉厚に塗装することが好ましい。

そして、上記工程(iii)および(iv)の両塗料を塗装後、該両塗膜の硬化温度、例えば120～170℃に加熱して両塗膜を同時に硬化させる。

以上に述べた本発明の方法は、塗装工程が簡略化され、しかも鋭角部防食性や塗膜の仕上がり外観が極めてすぐれ、かつ省資源、公害対策上有利な塗装方法であり、自動車、二輪車、電気製品などの塗装において広く利用することができる。

表 1

	(1-1)	(1-2)	(1-3)	(1-4)
水性性エポキシ系 ポリアミン樹脂 ( <sup>(*)</sup> )	100	100	100	100
カーボンブラック( <sup>(*)</sup> )(40)	3	3	2	
グラファイト(40)	5			
黒製クレール(43)	15	10		
サイロイド( <sup>(*)</sup> )(300)	28	5	15	10
酸化チタン(22)				20
タルク(43)				5
合計量(部)	149	118	117	145
樹脂:顔料(重量比)	100:49	100:18	100:17	100:45
総吸油量	8765	2050	4580	4085

( )内数字は吸油量

以下に実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお実施例中、「部」及び「%」は「重量部」及び「重量%」である。

## 1 試料の調製

## (1) 工程(i)で用いるカチオン電着塗料(I)

(I-1)～(I-4):

第1表に示した組成および配合量(部)にもとずいて均一に混合、分散して製造した。

(\*):水溶性エポキシ系ポリアミン樹脂

①:樹脂塩基価80のエポキシ系ポリアミン樹脂を酢酸により中和当量0.55で水溶化したもの。

②:樹脂塩基価80のエポキシ系ポリアミン樹脂をギ酸により中和当量0.55で水溶化したもの。

③:樹脂塩基価80のエポキシ系ポリアミン樹脂をヒドロキシ酢酸により中和当量0.6で水溶化したもの。

なお、上記①～③の配合量はいずれも固形分に基づいており、硬化剤として4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートのエチレングリコールモノ2-エナルヘキシルエーテルジブロック化物を用いた。

(\*2) 旭カーボン社製 商品名「カーボンASM」

(\*3) 富士デアイソン社製 含水無定形二酸化珪素顔料(吸油量300)、商品名

## (2) 工程(2)で用いるカチオン電着塗料(II)

(2-1)カチオン電着性樹脂(C)の製造

(C-1):

① ビスフェノール型エポキシ樹脂(チバガイギー社製「アララデイト#6071」)	930部
② ビスフェノール型エポキシ樹脂(チバガイギー社製「アララデイトGY2600」)	380部
③ ポリカプロラクトンジオール(ダイセル社製「ブラクセル#205」)	550部
④ ジノチルベンジルアミン酢酸塩	2.6部
⑤ p-ノニルフェノール	79部
⑥ モノエタノールアミンのノチルイソブチルケトンケチミン化合物	71部
⑦ ジエタノールアミン	105部
⑧ ブチルセロソルブ	180部
⑨ セロソルブ	525部

成分①-⑥を一緒にし150℃で2時間反応させた後、成分⑦-⑨を配合し、80-90℃で3時間反応させ、固形分75%の樹脂溶液を得る。この樹脂の表面張力は53 dyne/cmである。

(2-2) 非イオン系被膜形成性樹脂(D)の調製(D-1)の製造:

#### (D-2)の製造:

① ブチルセロソルブ	26部
② 80%ポリエステルモノマー(ダイセル社製FM-3X)	87.5部
③ スチレン	25部
④ ヒドロキシエチルアクリレート	5部
⑤ AIBN(アゾビスイソブチロニトリル)	4部
⑥ ブチルセロソルブ	5部
⑦ アゾビスジノチルバレロニトリル	0.5部
⑧ セロソルブ	23部

成分①を130℃に加熱し、130℃で成分②-⑧を5時間かけて滴下した後、130℃で2時間維持し、130℃で2時間かけて成分⑨、⑦を滴下し、更に130℃で2時間維持し、次いで成分⑩を添加して冷却する。かくして、固形分62%で、数平均分子量約5,000及び表面張力35 dyne/cmの樹脂溶液を得る。

① ブチルセロソルブ	26部
② 80%ポリエステルモノマー(ダイセル社製FM-3X)	37.5部
③ スチレン	40部
④ ヒドロキシエチルアクリレート	25部
⑤ n-ブチルアクリレート	5部
⑥ AIBN(アゾビスイソブチロニトリル)	4部
⑦ ブチルセロソルブ	5部
⑧ アゾビスジノチルバレロニトリル	0.5部
⑨ セロソルブ	23部

成分①を130℃に加熱し、130℃で成分②-⑧を5時間かけて滴下後、130℃で2時間維持し、130℃で2時間かけて成分⑨、⑦を滴下し、更に130℃で2時間維持し、次いで成分⑩を添加して冷却する。

かくして、固形分62%で数平均分子量約5,000及び表面張力40 dyne/cmの樹脂溶液を得る。

#### (D-3)の製造:

① エピコート#828EL(旭化成(株)社製)	1425部
② 安息香酸	458部
③ シクロヘキサノン	209部
④ シリコン樹脂SH-6013(DOW CORNING社製)	1684部
⑤ テトライソプロピルチタネート(10%トルエン溶液)	16部
⑥ シクロヘキサノン	858部
⑦ トルエン	344部

成分①-⑦を170℃で5時間反応させた後、80℃まで冷却し、成分⑧-⑩を配合し、150℃で還流脱水する。脱水量が17重量部に達するまで約5-8時間反応させる。かくして、シリコン樹脂含有量46%、固形分71%及び表面張力30 dyne/cmの樹脂溶液を得る。

#### (2-3) カチオン電着塗料(II)の製造

① 樹脂溶液混合物(後記2表に固形分比で示した組成樹脂) 固形分として82.5部

② 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートのエチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエー

① ビスフェノール型エポキシ樹脂(チバガイギー社製「アラルグイト#6071」) 930部

② ビスフェノール型エポキシ樹脂(チバガイギー社製「アラルグイトGY2500」) 380部

③ ポリカプロラクトンジオール(ダイセル社製「ブラクセル#205」) 550部

④ ジメチルベンジルアミン酢酸塩 2.6部

⑤ p-ニルフェノール 79部

⑥ モノエタノールアミンのノチルイソブチルケトンケチミン化合物 71部

⑦ ジエタノールアミン 105部

⑧ ブチルセロソルブ 180部

⑨ セロソルブ 525部

成分①～⑥を一緒にし150℃で2時間反応させた後、成分⑦～⑨を配合し、80～90℃で3時間反応させ、固形分75%の樹脂溶液を得る。この樹脂の表面張力は53 dyne/cmである。

(2-2) 非イオン系被膜形成性樹脂(D)の調製(D-1)の製造:

#### (D-2)の製造:

① ブチルセロソルブ 28部  
② 80%ポリエステルモノマー(ダイセル社製FM-3X) 37.5部  
③ スチレン 40部  
④ ヒドロキシエチルメタクリレート 25部  
⑤ AIBN(アゾビスイソブチロニトリル) 4部  
⑥ ブチルセロソルブ 5部  
⑦ アゾビスジメチルパレロニトリル 0.5部  
⑧ セロソルブ 23部

成分①を130℃に加熱し、130℃で成分②～⑧を5時間かけて滴下した後、130℃で2時間維持し、130℃で2時間かけて成分⑥、⑦を滴下し、更に130℃で2時間維持し、次いで成分⑧を添加して冷却する。かくして、固形分62%で、数平均分子量約5,000及び表面張力35 dyne/cmの樹脂溶液を得る。

① ブチルセロソルブ 28部  
② 80%ポリエステルモノマー(ダイセル社製FM-3X) 37.5部  
③ スチレン 40部  
④ ヒドロキシエチルメタクリレート 25部  
⑤ n-ブチルメタクリレート 5部  
⑥ AIBN(アゾビスイソブチロニトリル) 4部  
⑦ ブチルセロソルブ 5部  
⑧ アゾビスジメチルパレロニトリル 0.5部  
⑨ セロソルブ 23部

成分①を130℃に加熱し、130℃で成分②～⑤を5時間かけて滴下後、130℃で2時間維持し、130℃で2時間かけて成分⑥、⑦を滴下し、更に130℃で2時間維持し、次いで成分⑧を添加して冷却する。

かくして、固形分62%で数平均分子量約5,000及び表面張力40 dyne/cmの樹脂溶液を得る。

#### (D-3)の製造:

① エピコート#828EL(油化シェル(株)社製) 1425部  
② 安息香酸 458部  
③ シクロヘキサノン 209部  
④ シリコン樹脂SH-6018(DOW CORNING社製) 1884部  
⑤ テトライソプロピルチタネート(10%トルエン溶液) 16部  
⑥ シクロヘキサノン 858部  
⑦ トルエン 344部

成分①～⑦を170℃で5時間反応させた後、80℃まで冷却し、成分④～⑦を配合し、150℃で連続脱水する。脱水量が17重量部に達するまで約5～8時間反応させる。かくして、シリコン樹脂含有量46%、固形分71%及び表面張力30 dyne/cmの樹脂溶液を得る。

(2-3) カチオン電着塗料(II)の製造

① 樹脂溶液混合物(後記2表に固形分比で示した組成樹脂) 固形分として82.5部

② 4,4'-ジアニルメタンジイソシアネートのエチレンジグリコールモノ2-エチルヘキシルエー



ナリジプロック	5.0%
⑩ イソホロンジイソシアネートのメチルエチルケトン溶液オキシムジプロック	12.4%
⑪ ポリプロピレングリコール 4000	0.5%
⑫ 酢酸鉛	1.0%
⑬ 10%酢酸	9.3%
⑭ 脱イオン水	185.75%

成分①～④を均一に混合し、成分⑤～⑭を加えてさらに均一に混合し、次いで成分⑮を加えて均一に攪拌混合して、不揮発分3.2%(120℃-1 H<sub>r</sub>. )のエマルジョンを得る。

さらに、脱イオン水を加えて固形分2.0%の電着塗料とした。

(3) 工程(3)で用いる水性塗料(第1上塗塗料)の製造

(3-1) アクリル樹脂水分散液(W-1)

反応容器内に、脱イオン水140部、30% Newcol 707 SF 2.5部および下記の単量体混合物(1)1部を加え、窒素気流中で攪拌混合し、

アクリル酸2-ヒドロキシエチル	5
メタクリル酸	1
<u>単量体混合物(2)</u>	
メタクリル酸メチル	5部
アクリル酸n-ブチル	7
アクリル酸2-エチルヘキシル	5
メタクリル酸	3
30% Newcol 707 SF	0.5

(注)

30% Newcol 707 SFは日本乳化剤社製界面活性剤

(3-2) アクリル樹脂水分散液(W-2)

反応容器にブチルセロソルブ60部およびイソブチルアルコール15部を加え窒素気流中で115℃に加熱する。115℃に達したらアクリル酸n-ブチル2.6部、メタクリル酸メチル4.7部、スチレン10部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル10部、アクリル酸6部およびアソイソブチロニトリル1部の混合物を3時間かけて加える。添加終了後115℃で30分間熟成し、アソビス

60℃で3%過硫酸アンモニウム3部を加える。

ついで80℃に温度を上げせしめた後、下記の単量体混合物(1)7.9部、30% Newcol 707 SF 2.5部、3%過硫酸アンモニウム4部および脱イオン水42部からなる単量体乳化物を4時間かけて定量ポンプを用いて反応容器に加える。添加終了後1時間熟成を行なう。

さらに、80℃で下記の単量体混合物(2)20.5部と3%過硫酸アンモニウム水溶液4部を同時に1.5時間かけて反応容器に並列滴下する。添加終了後1時間熟成し、30℃で200 meshのナイロンクロスで濾過した。このものにさらに脱イオン水を加えジメチルアミノエタノールでpH 7.5に調整し、平均粒径0.1μ、T<sub>g</sub>(ガラス転移温度)48℃の不揮発分20%アクリル樹脂水分散液W-1を得た。

単量体混合物(1)

メタクリル酸メチル	55部
スチレン	10
アクリル酸n-ブチル	9

イソブチロニトリル1部とブチルセロソルブ115部の混合物を1時間にあたって加え、30分間熟成後50℃で200メッシュナイロンクロスで濾過する。

得られた反応生成物の酸価は48、粘度Z<sub>4</sub>(ガードナー粘度計)、不揮発分55%、T<sub>g</sub>45℃であった。このものをジメチルアミノエタノールで当量中和し、さらに脱イオン水を加えることによって50%アクリル樹脂水分散液(W-2)を得た。

(3-3) 水性塗料(第1上塗塗料)の製造

メタリツク水性塗料(M-1):

アクリル樹脂水分散液W-1	27.5部
アクリル樹脂水分散液W-2	40
サイメル350 (三井東圧化学社製、アミノ樹脂)	2.5
アルミペーストAW-500B (旭化成メタルズ社製)	20
ブチルセロソルブ	20
脱イオン水	25.3

を混合し、チクゾールK-130R(共栄社油膜化学工業社製増粘剤)を添加して、B型粘度計(ロ

ーター回転数6rpm)で3000cpsに調整してメ  
トリック水性塗料M-1を得た。不揮発分約19  
%。

#### 白色水性塗料(S-1):

アクリル樹脂水溶液W-2	40部
チタン白	100
ブチルセロソルブ	20
をベブルミルにて5μ以下まで分散し、	
アクリル樹脂水分散液W-1	275
サイノル350	25
脱イオン水	111

を加え、前項同様に粘度を2500cpsに調整し、  
白色水性塗料S-1を得た。不揮発分約30%。

(4) 工程(4)で用いる粉体塗料(第2上塗塗料)  
(P-1)

フラスコにメタクリル酸メチル40部、アクリ  
ル酸-2-エチルヘキシル30部、メタクリル酸  
グリシジル30部、スチレン10部およびブ  
チルパーオキサイド(重合開始剤)1部、オレイン  
酸カリ石鹼(界面活性剤)2部を仕込み懸濁混合法

この電着塗面に第1上塗りとして水性塗料(M-  
1)又は(S-1)をスプレーガン(アビルビスSG  
A502、25℃、湿度70%)で硬化膜厚が(M-  
1)では10~20μ、(S-1)では25~4  
0μになるように塗装し、次いで、該塗膜中の水  
分を除去するために80℃で5分間加熱乾燥した  
のち、該水性塗料の未硬化塗面に第2上塗りとし  
て粉体塗料(P-1)を静電粉体塗装法により、硬  
化塗膜厚が70~100μになるように塗装し、  
150℃で30分加熱して上記両塗料による両塗  
膜を同時に硬化させた。これらの塗装工程および  
その評価も第2表に示す。

第2表において、

(※1) (C-1)成分のみを用いて(2-3)項  
の記載に準じて製造したカチオン電着塗料であり、  
前記カチオン電着塗料(I)と同様に塗装し、加熱  
硬化した。

(※2) N-2:アミノ・アルキド樹脂系中塗  
り塗料であり、硬化した電着塗面に、スプレー塗  
装機で硬化塗膜にもとずいて30μになるように

により加熱重合を行ない得られた粒子状共重合体  
(ガラス転移温度約60℃)を乾燥した。得られた  
共重合体100部、デカメチレンジカルボン酸2  
5部、界面調整剤1部を加熱ニーダーを用いて1  
20℃で10分間溶解混練した。ついで混練物を  
冷却後粉砕機をもちいて粉砕を行なって粒径20  
~150μ程度のクレーア粉体塗料を得た。

#### II. 実施例および比較例

リン酸亜鉛処理したSPC軟鋼鉄を、脱イオン  
水で固形分含有率20%に調整したカチオン電着  
塗料(I)の浴中(28℃)に浸漬し、該軟鋼鉄を陰極  
とし、150~250Vで加熱硬化後の膜が20  
μになるように通電し、塗膜を脱イオン水で水洗  
後、未硬化の塗膜上に、脱イオン水で固形分含有  
率20%に調整したカチオン電着塗料(II)を電圧  
250~350V、通電時間2~3分および浴温  
28℃条件下で加熱硬化後の膜厚が20~25μに  
なるように塗装し、水洗後、二酸化窒素濃度が1  
0ppmである雰囲気において180℃に加熱し3  
0分加熱して該両電着塗膜を硬化させた。次に、

塗装し、160℃で30分加熱して硬化せしめた。

(※3) M-M:マジクロンHM-22・シル  
バーメトリック[関西ペイント(株)製 有機溶剤  
型熱硬化性アクリル樹脂系メトリック塗料]であ  
り、硬化塗膜が15μになるように塗装した。

(※4) M-C:マジクロンHK-1 クレー  
ア[関西ペイント(株)製 有機溶剤型熱硬化性ア  
クリル樹脂系クレーア塗料]であり、未硬化の上  
記(※3)のベースコート塗膜面に硬化塗膜で40  
μになるように塗装し、160℃で30分加熱し  
て両塗膜を同時に硬化させた。

(※5) 電着塗膜の光沢保持率は、電着塗料を  
上記のごとく塗装し、加熱硬化した塗板をサンレ  
ヤインツエゾオノーター(光量は1100KJoul  
e/m<sup>2</sup>・hr)で40時間促進ばくろし、ばくろ前と  
の光沢(60°鏡面反射率)変化率(%)を調べた。  
初期及び40時間照射後の光沢測定には、デイス  
タル光沢計GM-26D型(発売元:村上色彩技術  
研究所)を用いた。光沢保持率の次の計算式によ  
る。

$$\text{光沢保持率} = \frac{40\text{時間照射後}60^\circ\text{グロス}}{\text{初期}60^\circ\text{グロス}} \times 100(\%)$$

(\*6) 上塗り塗装まで行なうた塗板を(\*5)と同様にして4000時間促進ばくろした後、40℃温水に20時間浸漬してから、蒸気槽に達するように塗膜をクロスカットし、テープハクリを行う。電着塗面上でのハクリがないものは○、あったものは×とする。

(\*7) 水平部仕上り性の評価は、鮮映性測定器JCR I-PGD-166型cd計(発元元:日本色彩研究所)を用いた。

(\*8) VOC(Volatile organic compound)規制可否の計算方法

膜厚:第1上塗=15μm

第2上塗= { 粉体(溶剤=0) 30μm  
溶剤型 40μm

塗着効率:第1上塗 { 水性=37%  
溶剤型=75%(帯電吹付け塗装)

第2上塗 { 粉体=95%  
溶剤型=95% } (帯電吹付け塗装)

で塗装した時の塗着塗料固形分1gal(ガロン)当りのVOCが12.2lb/gal、Applied solidを越すものを×、越さないものを○と評価する。

→EPA(環境保護局)規制

(\*9) 経済性の評価は、従来型カチオン電着塗料-溶剤型中塗-溶剤型上塗の3コート系を100とし、他の経済性の良否を指数で示す。100をこえるものは「経済性不良」、100をこえないものは「良好」である。

(\*10) 鋭角部の防錆性

カッター番刃(オルファ社 社製、オルファLB-10、形状巾10cm、刃先角度22°)に上記工程(1)、(2)の電着塗装を行ない、180℃で30分加熱して両電着塗膜を硬化した。次いで、塩水噴霧試験機にて1680時間試験し、鋭角部の錆発生点数を評価した。

錆発生点数が10個以下 ○

錆発生点数が16個以上 ×

## 第 2 表

				実 施 例						比 較 例				
				1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	
吹 装 工 程	電着塗装	工程(1)		I-1	I-1	I-1	I-2	I-3	I-4	-	-	-	-	
		工程(2)	(C)成分	名 称	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1 <sup>(*)</sup>	C-1	C-1	C-1
			配合比	70	80	90	90	70	80					
			(D)成分	名 称	D-1	D-2	D-3	D-1	D-2	D-3	-	-	-	-
		配合比	30	20	10	10	30	20						
		電着電流密度		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5					
		エマルジョン化度(%)		90	90	90	90	90	90					
	中 途 塗 装			-	-	-	-	-	-	-	N-2 <sup>(**)</sup>	-	N-2	
	上地塗装	工程(3)		M-1	M-1	M-1	S-1	S-1	S-1	M-1	M-1	M-M <sup>(**)</sup>	M-M	
		工程(4)		P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	M-C <sup>(**)</sup>	M-C	
評 価 結 果	<sup>(*)</sup> 電着液膜の光沢保持率			99	99	95	96	99	99	30	30	30	30	
	<sup>(**)</sup> 促進ばくち後の付着性			○	○	○	○	○	○	×	○	×	○	
	<sup>(*)</sup> 水平部仕上がり性			1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	0.7	
	<sup>(**)</sup> VOC規制			○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	
	<sup>(*)</sup> 経 済 性			90	90	90	90	90	90	90	110	75	100	
	<sup>(***)</sup> 耐内服助食性			○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	

## 第1頁の続き

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>

C 09 D 5/38

5/44

C 25 D 13/00

13/06

13/10

識別記号

P R F

1 0 1

P R J

1 0 1

3 0 8

庁内整理番号

B-6845-4J

A-6845-4J

C-8722-4K

C-8722-4K

Z-8722-4K

- ⑫発 明 者 宮 本 裕 三 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
- ⑬発 明 者 中 谷 栄 作 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
- ⑭発 明 者 龍 野 忠 義 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
- ⑮発 明 者 中 畑 顕 雅 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内